Ueber einige Reaktionen des Butadiens

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Heinrich Grimm

aus Pirmasens

Halle (Saale) 1937

Universitäts-Buchdruckerei Gustav Neuenhahn, Jena

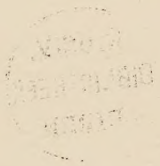
1. Berichterstatter: Prof. Dr. K. Ziegler
2. Berichterstatter: Prof. Dr. C. Tubandt

Tag der mündlichen Prüfung: 21. April 1937

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Heidelberg unter Leitung von Herrn Professor Dr. Karl Ziegler ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer bin ich für die vielseitige Unterstützung und Förderung dieser Arbeit zu aufrichtigem Dank verpflichtet.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548112_0109

Über den Mechanismus der Polymerisation von Butadien durch Alkalimetalle haben Ziegler und Mitarbeiter eine Reihe von Arbeiten veröffentlicht. Der Ausgangspunkt dieser Untersuchungen war die Beobachtung, daß sich Metallalkyle, z. B. Phenylisopropylkalium $C_6H_5 \cdot (CH_3)_2C—K$ an Butadien addieren. Hiernach müssen sich beim Zusammenbringen eines Alkalimetallalkyls mit überschüssigem Butadien folgende Prozesse abspielen:

$$RK + C_4H_6 = R \cdot (C_4H_6)K,$$
$$R \cdot (C_4H_6)K + C_4H_6 = R \cdot (C_4H_6)_2K,$$
$$R \cdot (C_4H_6)_2K + C_4H_6 = R(C_4H_6)_3K \text{ usw. bis } R(C_4H_6)_nK.$$

Die entstehenden Moleküle werden — genügende Butadienmengen vorausgesetzt — erhebliche Größen erreichen, wie sie für kautschukähnliche Polymerisate charakteristisch sind. Die Bildung derartiger Polymerisate würde demnach durch eine fortgesetzte metallorganische Synthese größten Ausmaßes erfolgen.

Bekanntlich wird Butadien technisch durch Zusammenbringen mit Natriummetall polymerisiert. Der Mechanismus dieses Vorganges läßt sich auf den oben diskutierten zurückführen, wenn man als erstes Additionsprodukt

$$Na—CH_2—CH=CH—CH_2—Na$$

annimmt, welches den bekannten Schlenkschen Additionsprodukten von Alkalimetallen an ungesättigte Kohlenwasserstoffe entsprechen würde. Eine solche Alkaliverbindung könnte an beiden Seiten Butadien anlagern und wieder zu hochmolekularen Gebilden von der allgemeinen Formel

$$Na(C_4H_6)_nNa$$

führen.

Die bisherige experimentelle Bearbeitung der hier entwickelten Vorstellungen von der Alkalimetallpolymerisation hat sich vor allem auf die zwei Hauptpunkte erstreckt, die sich aus dem eben Gesagten zwanglos ergeben.

1. Es ist in einer Reihe von Experimenten gezeigt worden, daß man tatsächlich aus Alkalimetallalkyl und Butadien Additionsprodukte der oben angegebenen Art erhalten kann.

Ziegler und Kleiner brachten Phenylisopropylkalium mit steigenden Mengen Butadien zusammen, verwandelten die Additionspro-

dukte mit CO_2 in die Carbonsäuren und konnten zeigen, daß die Äquivalentgewichte der Säuren und die in ihnen pro 1 Äquivalent enthaltenen Doppelbindungen mit der Menge der Butadiene stiegen.

Ziegler und Dersch stellten aus Lithiumbenzyl und Butadien entsprechend der folgenden Formelreihe

$$C_6H_5 \cdot CH_2Li + nC_4H_6 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot (C_4H_6)_n\ Li \xrightarrow{H_2O}$$

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot (C_4H_6)_n H \xrightarrow[H_2]{Pd} C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot (C_4H_8)_n H.$$

Gemische von Kohlenwasserstoffen wechselnder Zusammensetzung her und konnten sie durch Destillation in eine Reihe von Fraktionen zerlegen, die sich jeweils um C_4H_8 im Molekulargewicht unterschieden.

Ähnliche Versuche führten Ziegler und Wollthan unter Verwendung von Lithiumbutyl zu Paraffingemischen der allgemeinen Formel

$$C_4H_9 \cdot (C_4H_8)_n \cdot H$$

die gleichfalls durch Destillation zerlegt werden konnten und deren Zusammensetzung aus verschieden hochmolekularen Einzelindividuen mit der Menge des Butadiens wechselte.

2. Ziegler, Jakob, Wenz und Wollthan haben auch nach den primären Additionsprodukten von Alkalimetallen an Butadiene gesucht und wichtige experimentelle Beweise für deren Existenz beigebracht. Für meine Arbeit waren Versuche besonders wichtig, bei denen Butadien mit Alkalimetall, z. B. Li, und Aminen, z. B. Äthylanilin, zusammengebracht wurden. Butadien allein wird durch das Metall bekanntlich polymerisiert, Amin und Metall wirken unter den Versuchsbedingungen nicht gegenseitig aufeinander ein. Bei gleichzeitiger Gegenwart der 3 Komponenten findet streng stöchiometrisch der durch die Gleichung

$$Bu + 2Li + 2HR = BuH_2 + 2LiR\ (HR = Amin)$$

beschriebene Vorgang statt, der auf eine Reduktion des Butadiens zum Butylen hinausläuft und der nur so verstanden werden kann, daß sich primär ein Dialkali-butadien bildet, das dann ungemein rasch mit dem Äthylanilin reagiert

$$\text{I.}\quad Bu + 2Li = Li(Bu)Li$$

$$\text{II.}\quad Li(Bu)Li + 2HR = H(Bu)H + 2LiR.$$

Das Amin wirkt bei diesem Versuche als eine Art Abfangmittel.

Alle diese Untersuchungen sind zunächst in großen Linien geführt worden, um das Gesamtgebiet experimentell zu erschließen. Es konnte aber den mannigfachen feineren Konstitutionsproblemen noch keine besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden oder besser gesagt, es war nur zu einigen experimentellen Ansätzen in dieser Richtung gekommen.

Was die Konstitution der Additionsprodukte aus Alkalialkyl und Butadien anbelangt, so haben Ziegler und Dersch nachgewiesen, daß die Kohlenwasserstoffe, wie man sie aus 1 Mol Alkalialkyl und 1 Mol Butadien unter nachträglichem Zersetzen mit Wasser erhält, einheitlich 1, 4-Additionsprodukte der allgemeinen Formel

$$R \cdot CH_2 \cdot CH{=}CH \cdot CH_3$$

sind. Die von Ziegler und Wollthan mit Lithiumbutyl und Butadien erhaltenen Ergebnisse deuten aber darauf hin, daß die höheren Additionsprodukte keine reinen 1, 4-Polymerisate mehr darstellen. Die Kohlenwasserstoffe der allgemeinen Formel

$$C_4H_9 \cdot (C_4H_8)_n \cdot H$$

wie sie diese Autoren im Verlauf ihrer Versuche letzten Endes erhielten, müßten bei ausschließlichem Einbau der Butadiene in 1, 4 normale Paraffine sein. Tatsächlich waren diese Produkte auch in den höheren Fraktionen Öle; sie hatten also sicherlich eine verzweigte Struktur. Genaueres hierüber war aber nicht bekannt.

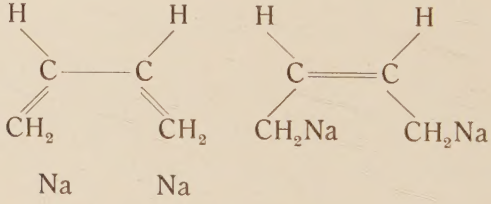
Ebenso bleibt die Konstitution des Dihydrobutadiens, wie es aus Butadien, Amin und Alkalimetall entsteht, zunächst ungewiß.

Ich hatte die Aufgabe, den hier dargelegten Konstitutionsproblemen nachzugehen und schildere nunmehr meine Versuche unter Voraussstellung des gedanklich und experimentell einfacheren Problems des Verlaufs der Butadienhydrierung mit Alkalimetall und Aminen.

I. Stereochemische Probleme der Butadienhydrierung.

Die Konstitution des Reduktionsproduktes von Butadien wurde im Anschluß an die Entdeckung der neuen Reduktionsreaktion zunächst noch nicht aufgeklärt. Selbst bei Gültigkeit des 1, 4-Schemas würde die Natur des Dihydrobutadiens noch nicht eindeutig definiert sein, da es ja zwei cis-trans-isomere 1, 2-Dimethyläthylene gibt. Würde die Reduktion im Falle des Butadiens in 1, 4 erfolgen und wenn ja, würde sie ein Gemisch oder ein sterisch einheitliches

1, 2-Dimethyläthylen liefern? Ziegler und Häffner [1]) haben durch Dampfdruckmessungen, sowie durch das Studium der Umwandlungsprodukte ihres aus Butadien gewonnenen Butylens festgestellt, daß es sich hier um das hochsiedende 1, 2-Dimethyläthylen handelt, dem man die cis-Form zuschreibt. Es schien daher so, als ob die Hydrierung ein sterisch einheitlich in Richtung auf das cis-Addukt verlaufender Vorgang sei. Es würde also der Addition der Alkalimetallatome, die ja gleichbedeutend mit einer anschließenden Hydrierung ist, eine Ausrichtung der Butadienmoleküle bei der Annäherung an die Metalloberfläche nach folgendem Schema vorangehen



Die Addition von zwei Metallatomen führt dann zum cis-Addukt und weiter nach dem Umsatz mit dem Amin zum cis-Kohlenwasserstoff. Gegen diese Auffassung ließ sich der Einwand machen, daß die sterische Einheitlichkeit nicht notwendigerweise schon im ersten Additionsprozeß begründet sein muß. Es sind ja Beispiele dafür bekannt, daß sich cis-trans-isomere Äthylenderivate bei Berührung mit Alkalimetallen, also unter obigen Versuchsbedingungen, ineinander umlagern. Nach Meerwein und Weber [2]) führt metallisches Kalium Maleinsäureester ohne sichtbare anderweitige Veränderung in Fumarsäureester über, ebenso lagern nach Schlenk und Bergmann [3]) Lithium und Natrium Isostilben sehr leicht in Stilben um. Wenn in vorliegendem Fall also das trans-1, 2-Dimethyläthylen das absolut unbeständigere wäre, so könnte es vielleicht unter den gegebenen Bedingungen praktisch völlig in das cis-Derivat übergehen. In diesem Fall würde offenbar die ausschließliche Bildung des cis-Körpers nichts über den sterischen Verlauf des ersten Additionsvorganges aussagen.

Diese Fragen suchte ich experimentell zu klären, indem ich prüfte, ob sich das aus Tiglinsäure auf dem durch folgende Formelbilder beschriebenen Weg hergestellte einheitliche trans-

1) Unveröffentlicht.
2) B. 58, 1266 (1925).
3) A. 463. 110 (1928).

Butylen(2) unter den Bedingungen der Butadienreduktion in das cis-Derivat umlagert.

I. $CH_3 \cdot CH = C \cdot (CH_3) \cdot COOH + HJ = CH_3 \cdot CH(J) \cdot CH \cdot (CH_3) \cdot \cdot COOH$

II. $CH_3 \cdot CHJ \cdot CH(CH_3) \cdot COOH + Na_2CO_3 = CH_3—CH=CH \cdot CH_3 + NaJ + NaHCO_3 + CO_2$.

Am Ende des Reduktionsprozesses befindet sich das Butylen in ätherischen Lösungen, die Lithiumalkylanilin und Lithiummetall bzw. Natriumalkylanilin und Natriummetall enthalten. Die Normalitäten sind je nach den Versuchsansätzen entweder 2 n bei Lithiumäthylanilin oder 0,6 n bei Natriummethylanilin. Da bekannt war, daß die cis-trans Umlagerung nicht nur von Alkalimetallen, sondern auch von gewissen alkaliorganischen Verbindungen bewirkt werden kann, so mußten die Umlagerungsversuche einmal in der alkalimetallfreien und einmal in der alkalimetallhaltigen Ätherlösung der Alkali-alkylanilide vorgenommen werden.

Die Darstellung des trans-Butylens(2) wurde ausgeführt nach der Vorschrift von Joung, Dillon und Lucas [4]) auf dem oben angedeuteten Weg. Diese Autoren haben auch die Konstanten der Dibromide der beiden Butylene(2) bestimmt, die zur besseren Übersicht hier noch einmal wiederholt seien.

Dibromid des	Sdp. 50 mm	$\delta_{4^0}^{20^0}$	n_{He}^{20}
Butylens(2) hochsiedend aus Angelikasäure . .	75,6°—75,8°	1,7916	1,5147
Butylens(2) niedrigsiedend aus Tiglinsäure	72,7°—72,9°	1,7829	1,5116

A. Umlagerungsversuche mit metallfreien Kontaktlösungen.

Das trans-Butylen(2) wurde in die gekühlten Lösungen von Natrium-methylanilin (0,6 n) bezw. Lithium-äthylanilin (2 n), die sich in Stickstoffröhren befanden, hineindestilliert und dann 24 Stunden sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit wurde es mit dem Äther abdestilliert und zur Identifizierung in sein Dibromid übergeführt. Die Differenz im Siedepunkt sowie die Unterschiede in den Dichten und Brechungsexponenten schienen eine sichere Ge-

4) Am. Soc. 51, 2528 (1929).

währ dafür zu bieten, daß die Unterscheidung eindeutig war. Die Dibromide wurden stets restlos ohne nennenswerten Vor- oder Nachlauf bei 50 mm Druck destilliert. Die Siedepunkte stimmten mit dem in der Literatur geforderten Siedepunkte für das Dibromid aus dem niedrig siedenden trans-Butylen(2) überein. Dagegen stellten sich dem Versuch einer Identifizierung der Dibromide auf Grund der anderen physikalischen Eigenschaften Schwierigkeiten entgegen. Ich fand nämlich, daß es unmöglich ist, nach dem Bromieren des Butylens in ätherischer Lösung Dibromidpräparate von völlig richtiger Dichte und richtigem Brechungsexponent zu bekommen. Und zwar gilt diese Feststellung nicht nur für das Präparat aus Tiglinsäure, sondern auch für das aus Dihydrobutadien. Die Ursache dieser Erscheinung ist wohl in kleinen Verunreinigungen zu suchen, die beim Bromieren der ätherischen Butylenlösung entstehen. Wirklich einwandfreie Präparate lassen sich nur so erhalten, daß man die ersten Dibromide wieder entbromt, die Butylene kondensiert, destilliert und schließlich unter besonderen Vorsichtsmaßregeln ohne Lösungsmittel mit dem Brom vereinigt. Das hätte in meinem Falle ganz erhebliche Erschwerungen des Arbeitens nach sich gezogen.

Die Identifizierung der Dibromide gelang jedoch trotz dieser Schwierigkeit leicht und völlig einwandfrei, nachdem ich im Verlauf dieser Untersuchungen fand, daß das 2, 3-Dibrombutan aus trans-Butylen(2) (vermutlich meso-Derivat) beim Abkühlen sehr leicht erstarrt und dann bei —23,5° bis —24° schmilzt. Das stereoisomere Dibrombutan aus cis-Butylen(2) (vermutlich razem. Derivat) erstarrt dagegen auch nach längerem Stehen bei —70° nicht kristallin.

Mit Hilfe dieser Unterscheidungsmerkmale ergab sich, daß das trans-Butylen(2) weder von Natrium-methylanilin, noch von Lithium-äthylanilin umgelagert wird.

B. Umlagerungsversuche mit metallhaltigem Kontaktlösungen.

Zur Durchführung dieser Versuche führte ich die Dibromidpräparate von der Versuchsserie A mit Zink und Alkohol wieder in trans-Butylen(2) über und verwandte dieses dann erneut. Ich destillierte das Butylen wieder in Stickstoffröhren hinein, die aber jetzt neben der Kontaktlösung noch metallisches Natrium bzw. Lithium enthielten. Es wurde besondere Aufmerksamkeit darauf verwendet, daß die Metalloberflächen noch blank waren. Auch hier ergab sich am Ende der Versuche aus den Siede- und Schmelzpunkten einwandfrei, daß weder durch Natriummetall noch durch Lithiummetall eine Umlagerung des trans-Butylens(2) bewirkt wird.

Zum nochmaligen Beweis der trans-Form führte ich die schließlich erhaltenen Dibromide nach Wislicenus [5]) durch Behandlung mit einem Äquivalent alkoholischer Kalilauge in der Hitze in das entsprechende Monobromdimethyläthylen

$$(CH_3)(Br)C{=}CH \cdot CH_3$$

über. War die trans-Struktur des Butylens noch erhalten, so durfte diese Substanz nach den Erfahrungen von Wislicenus bei einstündigem Erhitzen mit einem Äquivalent 15%iger Kalilauge in Methanol auf 100° von ihrem Halogen höchstens 5% in ionogener Form abgeben. Tatsächlich verlor meine Substanz, frisch hergestellt und nicht destilliert, nur 0,5% ihres Halogens. Damit war nochmals in völlig unabhängiger Weise bestätigt, daß auch Alkalimetalle keine Umlagerung bewirken.

Zusammen mit den früheren Ergebnissen läßt sich also folgendes definitiv sagen:

Das trans-Butylen(2) verändert sich weder in Berührung mit Natrium oder Lithium-alkylaniliden, noch im Kontakt mit blanken Metalloberflächen. Es läßt sich aus solchen Versuchsansätzen stets wieder unverändert herausdestillieren und durch sein Bromanlagerungsprodukt charakterisieren. Man kann somit behaupten, daß der sterisch einheitliche Verlauf der Butadienreduktion wirklich eine Eigentümlichkeit dieser Anlagerungsreaktion selbst ist und daß er vermutlich bereits im Stadium der primären Metalladdition festgelegt ist.

Damit ist das hier bearbeitete stereochemische Problem soweit geklärt, wie es für die Deutung des Reduktionsvorganges von Butadien notwendig ist. Die Versuche haben aber noch unter einem ganz anderen Gesichtspunkt Interesse.

Ich habe schon darauf hingewiesen, daß Alkalimetalle gewisse labile Äthylene in die stabilere Form umzulagern vermögen. Als Beispiele wären Isostilben und Maleinsäureester zu erwähnen. Meine Versuche zeigen nun, daß diese Art von Umlagerungskatalyse bei rein aliphatisch substituierten Äthylenen offensichtlich nicht existiert. An Isostilben haben Ziegler und Bähr gezeigt, daß es nicht nur durch Alkalimetalle umgelagert wird, sondern auch durch die Anlagerungsprodukte von Alkalimetallen an Stilben, wobei schon sehr geringe Spuren dieser Addukte zur Umlagerung genügen. Diese Umlagerung fand ihre plausible Erklärung in der Annahme eines fortgesetzten wechselseitigen Austauschs des Metalls zwischen der katalytisch wirkenden Alkaliverbindung und

5) A. 313 212 (1900).

dem Stilben. Jedes Stilbenmolekül wird daher periodisch in sein Metalladdukt und wieder zurück verwandelt, wobei die Rückverwandlung jeweils nur das beständige Stilben liefert. Diese Annahme ließ sich stützen durch die Feststellung, daß nur solche Alkaliverbindungen umlagern, die eines derartigen Austausches fähig sind, daß aber auch die Umlagerung unter schärferen Bedingungen ausbleibt, wenn die zugesetzte Alkaliverbindung nur unter einem gewissen Zwang, wie unter Bildung 1-wertiger Radikale, ihr Metall abgeben könnte. Der Schluß liegt nahe, daß in den Versuchen von Schlenk und E. Bergmann nicht die freien Alkalimetalle, sondern die ersten Spuren der gebildeten Metalladdukte umlagernd wirken. Die weitere Vermutung, daß in den geschilderten Versuchen die freien Alkalimetalle vielleicht gar nicht umlagernd wirken, läßt sich nach Lage der Dinge weder beweisen, noch exakt widerlegen.

Hiernach erschien es angebracht, auch die Einwirkung von Alkalialkylen vom Typ des Stilbendilithiums und des Stilbendikaliums auf die beiden Butylene(2) zu untersuchen. Wenn sich auch nur bis zu einem sehr geringen Betrage das Metall zwischen Stilbendilithium und den Äthylenen austauscht, so müßte die Umlagerung möglich sein. Es müßte dies etwa solchen Versuchen entsprechen, bei denen Isostilben durch Anthracendilithium umgelagert wird.

Alle meine in dieser Richtung angestellten Versuche verliefen negativ. Es ist zusammenfassend zu sagen, daß die isomeren Dimethyläthylene weder durch blanke Alkalimetalloberflächen, noch durch Alkalimetallalkyle umgelagert werden.

Meerwein und Weber[6]) kamen zu ihren Versuchen am Maleinsäureester aus der folgenden Überlegung heraus: Die Katalysatoren sind infolge ihrer Affinitätswirkung imstande, „ohne daß es zu einem definierten Anlagerungsprodukt kommt“ — „die Doppelbindung der Äthylenverbindung in einen aktiven Zustand zu versetzen, der den Übergang in die isomere Form ermöglicht. Eine derartige Aktivierung der Doppelbindung betrachten wir als die Vorstufe jeglichen Additionsvorgangs; sie erfolgt aber auch in solchen Fällen, wo es infolge ungünstiger Stabilitätsverhältnisse des Additionsprodukts nicht zur vollendeten Bindung desselben kommt“ — „Auf Grund der entwickelten Anschauungen müssen alle Substanzen, welche überhaupt die Fähigkeit besitzen, sich an die Äthylendoppelbindung zu addieren, die Umlagerung stereoisomerer Äthylenderivate mehr oder weniger katalytisch beschleunigen.“ — Da nach Schlenk Alkalimetalle sich an Doppelbindungen addieren können,

6) B. 58, 1266 (1925).

die einfachen Olefine und ihre rein aliphatischen Derivate aber nur eine geringe Neigung zur Bildung „stabiler" Additionsprodukte zeigen, so sollten die Alkalimetalle den geforderten Bedingungen entsprechen.

Die mit dem Butylen ausgeführten Versuche deuten aber mehr darauf hin, daß es im Falle dieser speziellen Umlagerungskatalyse doch auf die primäre Bildung s t a b i l e r Additionsverbindungen ankommt, denn die Meerweinsche Erklärung sollte auch für rein aliphatische Olefine gelten, von denen nunmehr das erste Paar untersucht und als schlecht mit der genannten Theorie übereinstimmend gefunden wurde. Aus dem symmetrischen Dimethyläthylenen bilden sich eben unter keinen Umständen Metalladditionsprodukte und somit bleibt die Umlagerung aus.

II. Aufbauprinzip der Butadienpolymerisate.

Die Versuche, die ich zu dem in der Überschrift dieses Kapitels genannten Problem angestellt habe, schließen sich eng an die von Ziegler und Wollthan an, d. h., ich studierte die Additionsprodukte von Lithiumbutyl an Butadien. Schon in der allgemeinen Einführung wurde angedeutet, daß nach Ziegler und Wollthan die Addition der Butadiene sicherlich keine reine 1, 4-Addition unter Entstehung einer vollständig normalen Kette ist. Es war seinerzeit noch eine völlig offene Frage geblieben, in welchem Mengenverhältnis die 1, 2- und 1, 4-Additionsprodukte stehen, ja es stand noch nicht einmal fest, ob Lithiumbutyl mit mehr als 1 Mol Butadien überhaupt auch normale Reaktionsprodukte bildet.

An den Substanzen, wie sie durch weitere Umwandlungen des Additionsproduktes von Lithiumbutyl und 1 Mol Butadien entstehen, also dem Kohlenwasserstoff

$$C_4H_9—CH_2—CH=CH—CH_3$$

und eventuell seinem Hydrierungsprodukt, dem n-Oktan lassen sich keine entscheidenden Feststellungen machen. Denn die Kohlenwasserstoffkette muß unabhängig von der Lage der Doppelbindung immer normal sein und überdies war es nach den Erfahrungen von Ziegler und Dersch ziemlich sicher, daß sie die in der Formel angegebene Lage hatte.

Interessanter werden die Verhältnisse von der nächsten Reaktionsstufe ab. Hier kann sich das Butadien in 1, 2- oder in 1, 4-eingliedern, so daß die folgenden beiden Formeln denkbar sind.

a) $C_4H_9 \cdot CH_2—CH—CH=CH_2$
$\quad\quad\quad

bei 88—90° über. Von beiden Fraktionen wurde nun je ein Teil hydriert und zwar mit Bariumsulfat-Palladium als Katalysator in Essigester.

Hierbei wurde bei beiden Fraktionen ohne Schwierigkeiten eine vollständige Absättigung mit Wasserstoff erreicht, während sich in den früheren Versuchen von Wollthan nur eine 90%ige Absättigung, allerdings des Gesamtgemisches ergeben hatte. Die anfängliche Vermutung, daß die schwer hydrierbaren Doppelbindungen erst in den höheren Fraktionen auftreten, ließ sich nicht aufrecht erhalten. Als ich nämlich 12er Fraktionen aus späteren Versuchen hydrieren wollte, trat bei Anwendung des gleichen und auch eines neuen frisch hergestellten Katalysators die alte Erscheinung wieder auf. Durchschnittlich 90% des Wasserstoffs wurden rasch aufgenommen, der Rest war mit diesem Katalysator nicht mehr hineinzubringen.

Dieses unterschiedliche Verhalten verschiedener Präparate ist vielleicht auf Alterungserscheinungen bzw. verschiedene Aktivität verschiedener Katalysatoren zurückzuführen. Die schwierige Hydrierung gewisser Doppelbindungen hängt vermutlich mit cis-trans-Isomerie zusammen.

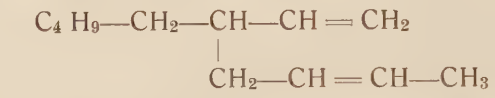
Die hydrierte Fraktion 2 siedet bei 96—97° (14 mm) und erstarrt beim Abkühlen leicht kristallin, um dann bei —11,5° bis —11,1° zu schmelzen. Synthetisches n-Dodecan ergibt in derselben Apparatur einen Siedepunkt von 96,5° (14 mm) und sein Schmelzpunkt wird bei —10,8° gefunden. Die hydrierte Fraktion 2 ist also einwandfrei n-Dodecan. Der Siedepunkt der hydrierten Fraktion 1, der etwa 8° tiefer liegt und die Tatsache, daß das Hydrierungsprodukt beim Abkühlen auf —20° nicht erstarrt, sprechen dafür, daß es sich hier um den verzweigten Kohlenwasserstoff

$$C_4H_9 \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle C_4H_9}{\underset{|}{CH}}—C_2H_5$$

handelt, der aus dem verzweigten Dodecadien (a) durch Absättigung mit Wasserstoff entsteht.

Damit war zum ersten Male ein reiner einheitlicher normaler Kohlenwasserstoff in Substanz gefaßt. Es war aber auch gleichzeitig erwiesen, daß das normale Produkt bei meinen Versuchsbedingungen nur in untergeordneten Mengen entsteht. Die Mengen der verzweigten und normalen Fraktionen verhielten sich wie 4 : 1. Nach diesen Erfahrungen schien es wenig reizvoll, aus den höheren Fraktionen reines normales Hexadecan herauszuarbeiten.

Für die Konstitution des verzweigten Kohlenwasserstoffs bzw. seines ungesättigten Vorläufers stand der Beweis noch aus. Lediglich aus dem Prinzip der 1,2- und 1,4-Additionen war seine Konstitution folgendermaßen abgeleitet worden:



War dieser Aufbau richtig, so mußte der ungesättigte Kohlenwasserstoff bei seiner Oxydation neben Essigsäure noch n-Amylbersteinsäure (Smp. 80°) liefern. Tatsächlich entsteht bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig diese Säure. Sie läßt sich mit guter Ausbeute zunächst als Öl isolieren, das nach längerem Stehen kristallin erstarrt. Nach der Reinigung zeigt die so gewonnene n-Amylbernsteinsäure einen Schmelzpunkt von 77°. Die zum Vergleich nach der Vorschrift von Wrede und Rothaas [7]) hergestellte n-Amylbernsteinsäure schmilzt bei 80°. Das Gemisch beider Säuren ergibt einen Schmelzpunkt von 79°.

Einen weiteren Beweis für die Konstitution liefert dann die Synthese des verzweigten gesättigten Kohlenwasserstoffs. Diese wurde in erster Linie zur Kontrolle einer anderen merkwürdigen Betrachtung durchgeführt.

Von den einzelnen ungesättigten und gesättigten Kohlenwasserstoffen mit 12 C-Atomen waren die Dichten und Brechungsexponenten bestimmt worden.

Kohlenwasserstoff C_{12}	d_4^{20}	n_{He}^{20}
Verzweigt, ungesättigt	0,7713	1,44076
Normal, ungesättigt	0,7734	1,44477
Verzweigt, gesättigt	0,7553	1,42341
Normal, gesättigt	0,7498	1,42161
Synth. n-Dodecan	0,7494	1,42171

Der Vergleich der Dichten zeigt, daß das verzweigte Dodecan eine größere Dichte hat als das normale. Nach den — nicht sehr reichhaltigen — Literaturangaben konnte man eigentlich erwarten, daß die Verhältnisse umgekehrt liegen müßten. Allerdings war diese Voraussage nur aus den Eigenschaften von Kohlenwasserstoffen mit Methylseitenketten abzuleiten. Da es möglich erschien, daß die beobachtete Abweichung durch eine Verun-

7) Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiolog. Chemie 226. 101.

reinigung des verzweigten Kohlenwasserstoffes verursacht würde, galt es diesen synthetisch herzustellen und dann seine Dichte zu bestimmen.

Zu diesem Zweck wurde n-Capronsäurenitril mit Äthylbromid nach Grignard umgesetzt. Das entstandene Keton $C_5H_{11} \cdot CO \cdot C_2H_5$ wurde nach seiner Reinigung über das Semikarbazon durch eine weitere Grignard-Reaktion mit Butylbromid in das n-Amyl-Butyl-Äthylcarbinol

$$(C_5H_{11}) \cdot (C_4H_9)C \cdot (OH) \cdot C_2H_5$$

übergeführt. Dieses ergab dann durch Wasserabspaltung und anschließende Hydrierung den gesuchten Kohlenwasserstoff:

$$\begin{array}{c} C_5H_{11} \cdot CH \cdot C_4H_9 \\ | \\ C_2H_5. \end{array}$$

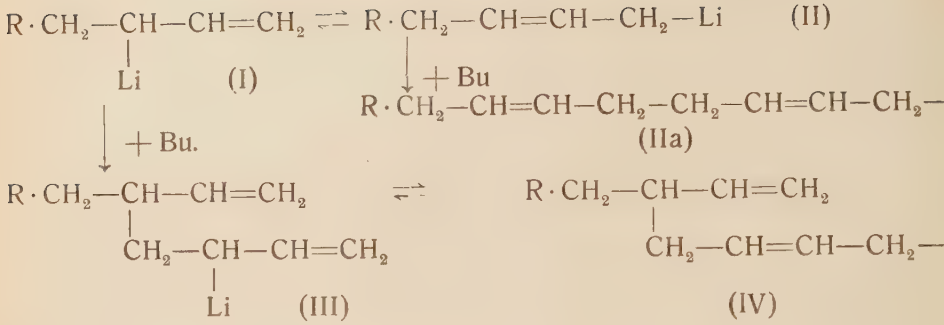
Sein Siedepunkt war ebenso hoch wie der der hydrierten Fraktion 1 und auch die Dichte wurde mit 0,7560 in guter Übereinstimmung gefunden.

Damit war einerseits die bisher noch nicht beobachetete Wirkung der Äthylseitenkette bestätigt, andererseits war aber auch die Konstitution des verzweigten Dodecans aus Butadien durch die gute Übereinstimmung der physikalischen Konstanten der beiden ganz verschieden hergestellten Kohlenwasserstoffe gestützt.

Zur Erklärung des Nebeneinanderentstehens verzweigter und normaler Produkte haben Ziegler und Wollthan folgende Theorie entwickelt.

Bei den Additionsprozessen spielt eine Allyltautomerie der intermediär auftretenden metallorganischen Verbindungen eine Rolle. 1, 2-Addukt (I) und 1, 4-Addukt (II) sind ja allyltautomer. Es liegen auch Beobachtungen dafür vor, daß sich Substanzen dieser Art leicht wechselartig ineinander umlagern.

Die Art der Reaktion von allyltautomeren Systemen hängt bekanntlich stark vom Reagens ab. Mit Wasser reagieren die Addukte offenbar ausschließlich nach der 1, 4-Form. Daher kommt es, daß die Additionsprodukte mit einem Butadien nach dem Zersetzen mit Wasser reine 1, 4-Produkte sind. Dagegen tritt die Tautomerie bei der Addition eines weiteren Butadiens in Erscheinung.



Hier reagiert das Addukt z. T. in der 1, 2-Form (I) und liefert Substanz III und z. T. in der 1, 4-Form (II) und führt zu (IIa). Für jede der neu entstehenden Verbindungen mit zwei Butadienen kommt wieder dieselbe Tautomerie in Frage. Mit Wasser werden sie erfahrungsgemäß ausschließlich in der 1, 4-Form (IV) bzw. (IIa) reagieren, so daß die Endstücke dieser und sicher auch der weiteren Polymerisate stets —CH_2—CH=CH—CH_3 Gruppen sind.

Im übrigen muß man bei der Reaktionsfähigkeit allyltautomerer Substanzen nach allen bisher vorliegenden Erfahrungen zwischen zwei Möglichkeiten unterscheiden.

1. Es liegt wirklich ein Gemisch isomerer Moleküle vor, von denen jedes an und für sich normal (eventuell mit verschiedener Geschwindigkeit) reagiert.

2. Es liegt nur eine Substanz vor, die bei der Reaktion ohne vorherige Umwandlung teils normal, teils anormal reagiert.

Welche dieser Möglichkeiten in die Reaktionen der Allylalkaliverbindungen hineinspielt, läßt sich durch die folgenden Versuche entscheiden. Gilt nämlich die erste, so ergibt sich die experimentell nachprüfbare Folgerung, daß die Konstitution der Reaktionsprodukte von der Geschwindigkeit der Angliederung der Butadiene, also von der Butadienkonzentration abhängen muß. Denn die beiden möglichen Formen der Alkaliverbindungen werden mit verschiedenen Geschwindigkeiten mit dem Butadien reagieren und es wird deshalb der Umstand eine Rolle spielen, ob die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit zur Nachlieferung des reaktionsfähigeren Tautomeren durch Umlagerung Zeit läßt oder nicht.

Im zweiten Falle dagegen wäre die Konzentration des Butadiens und damit die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit vermutlich ohne Einfluß auf den Bau der Polymerisate.

Auch unabhängig von diesen theoretischen Vorstellungen mußte selbstverständlich die Frage interessieren, ob sich die Art des Einbaus der Butadiene überhaupt durch die Versuchsbedingungen beeinflussen läßt.

B. Polymerisationsversuche mit wechselnden Versuchsbedingungen.

Verschiedene Butadienkonzentrationen lassen sich am einfachsten durch verschiedene Geschwindigkeiten der Butadienzufuhr verwirklichen und so zielte die nachstehend angeführte Versuchsserie in erster Linie darauf ab, die Einleitungsgeschwindigkeit von Butadien zu variieren und den Einfluß dieser Maßnahme auf die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches festzustellen. Daneben interessierte auch die Frage nach einem Einfluß des Versuchsmediums auf den Versuchsverlauf.

In diesen Versuchen wurde die 1-normale Lithiumbutyllösung, das Verhältnis 1:1,75 zwischen Lithiumbutyl und Butadien und auch die Reaktionstemperatur von 25—30° beibehalten mit Ausnahme des letzten Versuchs. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurde zur Bestimmung der verzweigten und normalen Anteile etwas anders als oben angegeben verfahren. Ich destillierte nämlich die Fraktion mit 12 Kohlenstoffatomen in relativ weiten Siedegrenzen heraus, hydrierte diese Anteile und trennte dann die gesättigten Dodecane durch sehr sorgfältige und mehrfach wiederholte fraktionierte Destillationen. In einigen Versuchen hydrierte ich zunächst mit Bariumsulfat-Palladium in Essigester und machte dabei wieder die merkwürdige Beobachtung, daß durchschnittlich nur 90% des Wasserstoffs rasch aufgenommen wurden und daß dann die Absorption vollständig aufhörte. Die restlose Absättigung mit Wasserstoff wurde bei 100° und 80—100 atm. Wasserstoffdruck im Autoklaven mit Raneyschem Nickelkatalysator vorgenommen. Später wurde nur die Druckhydrierung angewandt.

Die folgende Tabelle gibt Aufschluß über die Ergebnisse dieser Versuche.

Versuch	Einleitungs-Geschwindigkeit	Dauer	Prozent 12er Fraktion	Verhältnis verzweigt	Verhältnis normal
1	0,02 g / min.	80 Std	21,0	18	1
2	0,25 g / min.	6 Std. 18′	33	5,3	1
3	10,1 g / min.	9′ 18″	28	4	1
4	35,4 g / min.	2′ 40″	29	2,2	1
5	70,7 g / min.	1′ 13″	32	1,9	1
6	momentan		33	1	1

Man sieht ohne weiteres, daß die Art der Ausführung der Versuche einen sehr erheblichen Einfluß auf die Form der eingebauten Butadiene hat.

Bei den Versuchen 1 und 2 wurde das Butadien langsamer eingeleitet als bei den weiter oben beschriebenen ersten Experimenten. Das Verhältnis verzweigt zu normal ändert sich hierbei zugunsten von verzweigt. Es läßt sich aber selbst bei sehr langsamem Einleiten in der 12er Fraktion noch normales Produkt nachweisen. Als Verhältnis wurde 18:1 gefunden.

Zur Beurteilung solcher Verhältniszahlen muß auf die Ungenauigkeit der Trennung durch fraktionierte Destillation hingewiesen werden. Die Widmerkolonne ist nicht recht geeignet zur Trennung von Substanzen mit nur 8° Siedepunktsdifferenz. Die zur Verfügung stehenden Substanzmengen (30—40 g) waren nicht besonders groß. Es waren weiterhin mehrfache Destillationen notwendig. Deshalb sind die in der Tabelle angegebenen Zahlen sicherlich nicht absolut richtig. Vermutlich sind sie sämtlich zugunsten des niedriger siedenden (verzweigten) Anteils systematisch verfälscht. Das ändert aber nichts an der grundsätzlichen Richtigkeit des Gesamtresultats.

Durch Verfeinerung der Fraktionsmethoden lassen sich mit Bestimmtheit bessere Zahlen erhalten. Es wurde aber zunächst von solchen Versuchen abgesehen, da die Verwendung der sehr handlichen Widmerkolonne auch recht erhebliche experimentelle Vorteile bot.

In den Versuchen 3 bis 6 wurde versucht, durch rascheres Einleiten von Butadien den Anteil der 1, 4-Addition zu steigern. Bei Versuch 3 ist wahrscheinlich infolge der oben aufgezeigten Nachteile der Trennung keine wesentliche Änderung gegenüber den Versuchen im Teil A festzustellen. Versuch 4 ergab erstmalig eine wesentliche Steigerung des 1, 4-Anteils, der aber in Versuch 5 keine weitere Erhöhung erfuhr. Dies konnte an folgendem Umstand liegen.

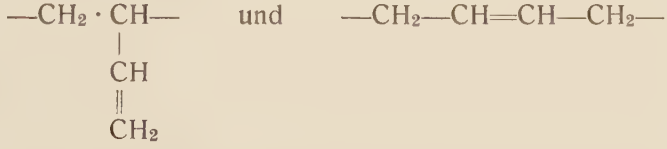
Wie schon erwähnt, wurde bei all diesen Versuchen die Reaktionstemperatur auf 25—30° gehalten. Bei dieser Temperatur herrscht eine gewisse Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Butadien und den Metalladdukten. Als nun (Versuch 5) die 1,75 Mol Butadien in 1′ 13″ zugegeben wurden, war diese Geschwindigkeit größer als die Reaktionsgeschwindigkeit. Daher wurde in dieser Zeit nicht alles Butadien umgesetzt und es zeigte sich im Gegensatz zu dem vorherigen Versuch noch nach dem Zugeben eine Wärmeentwicklung. Die wahre Reaktionszeit liegt also sicher höher als 1′ 13″ und kommt dann der von Versuch 4 wieder nahe. Um nun

trotzdem die Reaktionsdauer noch weiter zu verkürzen, war es nötig, bei höherer Temperatur zu arbeiten. Deshalb wurde Versuch 6 im Autoklaven ausgeführt. Die 1-normale ätherische Lithiumbutyllösung wurde im Rührautoklaven auf 60° erhitzt und dann auf einmal mit der Gesamtmenge des Butadiens umgesetzt. Dieser Versuch ergab eine Dodecanfraktion, die sich hälftig aus normalem und verzweigtem Dodecan zusammensetzte.

Zur Feststellung eines eventuellen Lösungsmitteleinflusses stellte ich dann einen weiteren Versuch in Benzol an, der im übrigen genau dem Versuch 2 in Äther entsprach. Das Ergebnis war der praktisch reine verzweigte Kohlenwasserstoff. n-Dodecan konnte auch nicht in Spuren nachgewiesen werden.

Als Ergebnis all dieser Versuche läßt sich abschließend folgendes feststellen:

In den Molekülen der Polymerisate kommen Butadienreste sowohl in 1, 2- als auch in 1, 4-Stellung eingebaut vor, d. h. man muß sich die Moleküle in wahlloser Folge aus Stücken von der Form



aufgebaut denken. Das Mengenverhältnis der 1, 2- und der 1, 4-Butadienreste läßt sich in starkem Maße durch die äußeren Versuchsbedingungen beeinflussen. Beim Arbeiten in Benzol ist z. B. die 1, 2-Addition stark bevorzugt, in Äther ist daneben auch die 1, 4-Addition gut nachweisbar. Sehr langsames Zufügen des Butadiens, damit geringe Butadienkonzentration im Reaktionsgemisch und dementsprechend verlangsamtes Wachstum der Moleküle begünstigt die 1, 2-Addition, rasche Zugabe, d. h. hohe Butadienkonzentration und rasches Wachstum führt zu vermehrtem Einbau der Butadiene in 1, 4. Die Einwirkung des Reaktionsmediums auf die Art der Polymerisation wäre als Lösungsmitteleinfluß auf die Lage der intermediär auftretenden Tautomeriegleichgewichte zu denken.

Diese Ergebnisse sind im wesentlichen am Studium der Additionsprodukte von 2 Butadienen an 1 Lithiumbutyl gewonnen worden. Bei meinen Versuchen fielen selbstverständlich auch erhebliche Mengen höher molekularer Substanzen an und es war von einem gewissen Interesse, auch diese Produkte zu untersuchen und zu prüfen, wieweit sie mit dem eben entworfenen Bild übereinstimmen.

Ich habe daher eine Anzahl solcher höherer Produkte hydriert und gleichfalls durch fraktionierte Destillation in eine Anzahl Fraktionen zerlegt. Das Ergebnis war folgendes:

In den hohen Fraktionen aus dem Benzolversuch finden sich leicht kristallisierende Anteile. Ebenso beobachtet man Kristallabscheidung aus den hohen Fraktionen solcher Kohlenwasserstoffgemische, die nach der Ausführung des Versuchs einen besonders hohen Anteil der normalen Butadienbausteine haben. In den anderen Fällen, etwa bei einem Verhältnis von 5:1 in der Fraktion mit 12 Kohlenstoffatomen nimmt die Kristallisationsfreudigkeit sehr stark ab, was durchaus dem entspricht, was man erwarten sollte.

Beschreibung der Versuche.

I. Teil.

Umlagerungsversuche von trans-β-Butylen.

Herstellung der Kontaktlösungen.

Aus den beiden Ansätzen:

15 g Natrium	3—4 g Lithium
0,15 Mol Methylanilin = 16,1 g	0,25 g Äthylanilin = 30,3 g
0,06 Mol Styrrol = 6,3 g	0,10 Mol Styrrol = 10,4 g
170 ccm abs. Äther	150 ccm abs. Äther

werden je 200 ccm einer 0,6-n-Natriummethylanilinlösung bzw. einer 2-n ätherischen Lithiumäthylanilinlösung erhalten. Beide Lösungen werden aufgeteilt in eine alkalimetallfreie und eine alkalimetallhaltige Hälfte.

Umlagerungsversuche.

In je 100 ccm einer alkalimetallfreien Ätherlösung von Natriummethylanilin bzw. Lithiumäthylanilin, die sich in Stickstoffröhren befinden und mit Kältemischung gekühlt sind, werden je 10 ccm des aus Tiglinsäure hergestellten [8]) Butylens(2) hineindestilliert. Die Röhren werden zugeschmolzen und bleiben 24 Stunden stehen. Dann werden sie wieder in Kältemischung gestellt und geöffnet. Das Butylen wird zusammen mit dem Äther in eine durch Kältemischung gekühlte Vorlage destilliert. Das Destillat wird zweckmäßig im Scheidetrichter mit gut vorgekühlter verdünnter Salzsäure und dann mit Eiswasser gewaschen zur Entfernung von Spuren mit-übergegangenen Amins. Jetzt läßt man aus einer Bürette unverdünntes Brom pr.a. direkt in die gut gekühlte ätherische Lösung tropfen, bis die Färbung bestehen bleibt. Die Ätherlösung wird mit verdünnter Natriumbisulfitlösung, dann mit Bikarbonatlösung und schließlich mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers destilliert man die Dibromide zunächst bei 10 mm Druck.

8) Nach der Vorschrift von Joung, Am. Soc. 51, 2528 (1929).

Dibromid des Butylens(2) aus Tiglinsäure; (trans-β-Butylen)
über Na-methylanilin: Sdp.$_{10}$: 37,6—38°
über Li-äthylanilin: Sdp.$_{10}$: 37,6—38°.

Die aus den entsprechenden Butylenen(2) direkt hergestellten [9]) Dibromide des cis- und trans-Butylens(2) ergeben folgende Siedepunkte:

Dibromid des Butylens(2) aus Tiglinsäure: Sdp.$_{10}$: 37,6—38°
aus Butadien: Sdp.$_{10}$: 40,6—41°.

Von diesen 4 Dibromiden werden nun die Siedepunkte bei 50 mm Druck, die Dichten und die Brechungsexponenten bestimmt, ebenso die Schmelzpunkte.

Dibromid des Butylens (2) aus:	Sdp. 50 mm	d_4^{20}	n_{He}^{20}	Smp.
Tiglinsäure	72,9—73,1°	1,7796	1,51089	−24° bis −23,5°
Tiglinsäure, über Na-methylanilin	72,6—73°	1,7607	1,50933	−25,5° bis −25°
Tiglinsäure, über Li-äthylanilin	72,6—73°	1,7616	1,50889	−25,5° bis −25°
Butadien	75,6—76°	1,7888	1,51444	bei −70° noch nicht fest

Die Tabelle zeigt die im allgemeinen Teil bereits diskutierte Erscheinung, daß Dichten und Brechungsindices hier zur Beurteilung der Natur des vorliegenden Dibromids nicht zu verwenden sind. Dagegen sprechen Siedepunkte und Schmelzpunkte eine eindeutige Sprache.

Entbromung des Dibromids.

In einem Rundkolben, der mit Rückflußkühler und Tropftrichter versehen ist, befinden sich 10 g Zinkwolle und 100 ccm reiner 98%iger Alkohol, der schwach zum Sieden erhitzt wird. Durch den Tropftrichter tropfen langsam 20 g Dibromid („Tiglinsäurederivat") zu. Das entstehende trans-Butylen(2) passiert den Rückflußkühler, eine angeschlossene Waschflasche mit Wasser (Alkoholdämpfe!) und zur Trocknung ein Chlorcalciumrohr. Anschließend wird es dann bei —30° in einer Ampulle kondensiert.

Mit dem so erhaltenen trans-Butylen(2) werden nun die Umlagerungsversuche mit den alkalimetallhaltigen Kontaktkatalysatoren in der schon beschriebenen Weise ausgeführt. Auch die Darstellung der Dibromide geschieht wieder auf dieselbe Art. Das Ergebnis zeigt folgende Tabelle.

9) Nach der Vorschrift von Joung, Dillon und Lucas, Am. Soc. 51, 2534 (1929).

Dibromid aus trans-Butylen (2)	50 mm Sdp.	d_4^{20}	n_{He}^{20}	Smp.
über Na und Na-methylanilin .	72,6—73°	1,7628	1,50887	—27,3bis—26,5°
über Li und Li-äthylanilin .	72,6—73°	1,7544	1,50831	—27,5bis—27,0°

Umwandlung von Dibromid in Monobromid (nach Wislicenus) [10].

10 g Dibromid des trans-Butylens(2) werden mit 25 g 20%iger alkoholischer Kalilauge vermischt. Wenn die sehr bemerkbare, unter Abscheidung von Kaliumbromid eingetretene Erwärmung nachgelassen hat, wird noch kurze Zeit auf dem Wasserbad erhitzt und dann Wasser bis zur Lösung des Salzschlammes beigegeben. Es scheiden sich jetzt schwere Öle aus, die mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet werden.

Bromwasserstoffabspaltung.

1,206 g des trockenen undestillierten Öles werden mit der äquivalenten Menge 15%iger alkoholischer Kalilauge = 4 ccm in ein Reagensglas eingeschmolzen und eine Stunde lang auf 100° erhitzt. Nach dem Vermischen mit Wasser und schwachem Ansäuern mit Salpetersäure wird die Menge des abgespaltenen Bromwasserstoffs durch Titration mit Silbernitrat nach Volhard bestimmt.

Verbraucht: 2,2 ccm 1/50-n-Silbernitratlösung entsprechen 0,0036 HBr. Daraus berechnet sich ein Zersetzungsbetrag von 0,47%. Die Wiederholung dieses Versuches mit 24 Stunden altem Öl ergibt folgendes:

Einwage: 0,7958 g Monobromid.

Verbrauch: 12,0 ccm n/50-$AgNO_3$-Lösung entsprechend 0,0195 g HBr. Zersetzungsbetrag: 4,1%.

Umlagerungsversuche mit cis- und trans-Butylen (2).

Ansatz: 0,2 Mol Lithium = 1,4 g Li 0,02 Mol Stilben = 3,6 g.
200 ccm abs. Äther.

Es wurden 2 Stickstoffröhren mit dieser 0,2 normalen Stilbendilithiumlösung angesetzt. Man leitet nun in die eine Röhre bei guter Kühlung etwa 10 ccm cis-Butylen(2) und 10 ccm trans-Butylen(2) in die andere. Die Röhren werden zugeschmolzen und 24 Stunden geschüttelt. Nach dem Öffnen werden in bekannter Weise der Äther und das Butylen abdestilliert und letzteres in sein Dibromid übergeführt. Es ergeben sich für beide Dibromide folgende Konstanten.

10) A. 313, 215 (1900).

Dibromid aus:	Sdp. 50 mm	Smp.
cis-Butylen (2) über Li-stilben . . .	75,6—76,0°	bei —70° noch nicht fest
trans-Butylen (2) über Li-stilben . .	72,6—73,0°	—26,2 bis —25,8°

Die gleichen Umlagerungsversuche wurden vorgenommen mit einer 0,2-n-Suspension von Stilbendikalium in Äther bei Gegenwart von überschüssiger Natrium-Kaliumlegierung.

Ansatz: 0,02 Mol Stilben = 3,6 g
0,12 Mol Kalium = 5,0 g
0,05 Mol Natrium = 1,2 g
200 ccm abs. Äther.

Die Darstellung und Aufarbeitung der Dibromide geschieht nach der schon geschilderten Methode. Die einzelnen Daten der so erhaltenen Dibromide sind folgende:

Dibromid aus:	Sdp. 50 mm	Smp.
cis-Butylen (2) über K-Stilben . . .	75,6—76,2°	bei —70° noch nicht fest
trans-Butylen (2) über K-Stilben . .	72,4—72,8°	—26,2 bis —25,8°

II. Teil.

Lithiumbutyl und Butadien.

Darstellung von Lithiumbutyl.

In einer Stickstoffröhre gibt man zu 800 ccm absolutem thiophenfreiem Benzol 4,6 Mol = 33 g Lithium, das in dünne Streifen geschnitten ist. Dann unterschichtet man sorgfältig mit 2 Mol = 185 g n-Butylchlorid und schmilzt die Röhre zu. Zunächst wird diese mit der Hand geschüttelt, wobei die entstehende Reaktionswärme durch zeitweiliges Kühlen mit Wasser weggenommen wird. Wenn die heftige Reaktion beendet ist, schüttelt man die Röhre noch 12^{h} auf der Maschine und läßt sie dann einige Zeit stehen, damit sich der Lithiumchloridschlamm absetzt. Hierauf wird die klare Lösung in ein Vorratsgefäß umgegossen, aus dem man bei 50 mm Druck und peinlichem Luftausschluß das Benzol zusammen mit dem unveränderten Butylchlorid abdestilliert. Man konzentriert die Lösung, bis sie etwa 10-normal ist, wobei aber die Heiztemperatur 60° nicht übersteigen soll.

Wertbestimmung: Man zerstört das Lithiumbutyl unter Stickstoff zunächst mit abs. Alkohol und anschließend mit Wasser und titriert das Alkali mit 1-n-Salzsäure.

Bei nachstehenden Versuchen wird bei gleichbleibender Einleitungsgeschwindigkeit des Butadiens nur das Mengenverhältnis zwischen Lithiumbutyl und Butadien geändert.

Versuch 1. LiBu : Bu = 1 : 2,5.

In einem mit Rührwerk versehenen Dreihalskolben werden unter Stickstoff 100 ccm 11-n-Lithiumbutylkonzentrats mit 1000 ccm absolutem Äther auf eine einnormale Lösung verdünnt und dann unter gutem Rühren und bei einer Reaktionstemperatur von 25—30° 149 g Butadien (2,75 Mol) in 66 Minuten gasförmig eingeleitet, das durch Überleiten über Kaliumhydroxyd getrocknet ist. Dies entspricht einer Einleitungsgeschwindigkeit von 2,3 g/min., die am Strömungsmanometer abgelesen und reguliert wird. Nach Zugabe des Butadiens wird noch zirka 15 Minuten gerührt und dann die gelbe Lösung durch vorsichtige Zugabe von Wasser unter sehr guter Kühlung zersetzt. Aus der ätherischen Schicht wird das Lösungsmittel durch eine Kolonne verdampft, wobei der Äther nur sehr geringe Anteile ungesättigter Substanz mitreißt. Es hinterbleiben 157 g eines ziemlich dünnflüssigen Öls. Dieses wird durch Destillation im Vakuum mit der Widmerkolonne in drei Fraktionen zerlegt.

1. Fraktion (18°, 9 mm) = Oktylenfraktion
2. „ (74—90°, 9 mm) = Dodecadienfraktion (1,2- u. 1,4-Produkt)
3. „ >(90°, 9 mm) = höhere unges. Kohlenwasserstoffe.

Es ergibt sich folgende Verteilung:

1. 18°, 9 mm : 21 g = 9,7%
2. 74—90°, 9 mm : 39 g = 18,0%
3. >90°, 9 mm : 157 g = 72,3%

Versuch 2. Li Bu : Bu = 1 : 2,0.

1160 ccm ätherische 1-n-Lithiumbutyllösung werden unter den in Versuch 1 angegebenen Bedingungen innerhalb 55 Minuten mit 2,3 Mol = 125 g Butadien umgesetzt.

Ergebnis: 181 g ungesättigte Kohlenwasserstoffe, davon

1. 24°, 10 mm : 32 g = 17,7%
2. 75—95°, 10 mm : 46 g = 25,4%
3. >95°, 10 mm : 103 g = 57,0%

Versuch 3. Li Bu : Bu = 1 : 1,75.

1160 ccm 1-n-ätherische Lithiumbutyllösung, 2,02 Mol = 109 g Butadien; Einleitungsdauer = 48 Minuten.

Ergebnis: 177 g Polymerisat, davon

1. 24°, 10 mm : 43,5 g = 24,6%
2. 75—95°, 10 mm : 61 g = 34,4%
3. >95°, 10 mm : 73 g = 41,2%

Versuch 4. Li Bu : Bu = 1 : 1,5.

1200 ccm 1-n-Lithiumbutyllösung, 1,8 Mol = 97 g Butadien; Einleitungsdauer: 42 Minuten.

Ergebnis: 150 g Polymerisat, davon

1. 18°, 9 mm : 47 g = 31,4%
2. 74—95°, 9 mm : 50 g = 33,3%
3. >95°, 9 mm : 53 g = 35,3%

Trennung der Fraktion in 1,2- und 1,4-Produkte.

200 g dieser Fraktion der 12er Kohlenwasserstoffe werden langsam und sorgfältig mehrere Male mit der Widmerkolonne fraktioniert. Sie spalten sich auf in

2a. 79—81°, 11 mm : 128 g
2b. 90—92°, 12 mm : 34 g

Bei der Hydrierung von 20 g der Fraktion 2a mit 5 g Bariumsulfat-Palladium (zirka 3—4% Pd) in 50 ccm reinstem Essigester werden 5270 ccm Wasserstoff verbraucht (theoretische Menge!). Innerhalb 2 Stunden werden rund $^9/_{10}$ des Endwertes an Wasserstoff aufgenommen. Die vollständige Sättigung ist nach weiteren 4 Stunden erreicht. Die Lösung wird vom Katalysator abfiltriert und dann wird die Hauptmenge des Essigesters bei 120° abdestilliert. Den Rest verseift man durch Kochen mit 30%iger Kalilauge und trennt den gesättigten Kohlenwasserstoff von der wäßrigen Schicht ab. Nach dem Trocknen wird er an der Widmerkolonne destilliert. Sdp. 11 mm : 84,5°.

In Kältemischung erstarrt dieser Kohlenwasserstoff nicht.

Fraktion 2a ist also die Fraktion des verzweigten Dodekadiens. In gleicher Weise werden 5 g der Fraktion 2b hydriert. Auch hier erfolgt Aufnahme der theoretischen Wasserstoffmenge. Sdp. 14 mm: 96—97°.

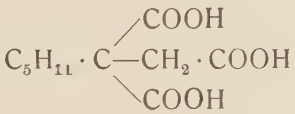
Beim Abkühlen in Kältemischung erstarrt die hydrierte Fraktion 2b und schmilzt dann bei —11,5° bis —11,1°. Sie ist also n-Dodecan.

Oxydativer Abbau des verzweigten Dodekadiens.

5 g der Fraktion 2a löste ich in 500 ccm Eisessig, erwärmte auf 50—60° und tropfte vorsichtig 22 g Chromtrioxyd (30% Überschuß), mit wenig Wasser verdünnt, zu. Zur Vollendung der Oxydation wurde schließlich noch auf dem stark siedenden Wasserbad einige Zeit erhitzt. Nach Zugabe von 25 ccm halbkonzentrierter Schwefelsäure (30% Überschuß auf Cr berechnet), dampft man den Eisessig im Vakuum ab und wiederholt noch zweimal das Abdampfen nach Zugabe von je 100 ccm Wasser. Es wird hierbei nicht zu stark konzentriert. Der so vom Eisessig befreiten Lösung lassen sich jetzt durch eine längere Extraktion im Schacherlapparat die Oxydationsprodukte entziehen. Man behandelt den Extrakt mit Natronlauge, nimmt neutrale Anteile mit etwas Äther fort und säuert wieder an. Die sauren Oxydationsprodukte werden wiederum mit Äther gesammelt und schließlich von Spuren beigemischter Chromverbindungen einmal im Vakuum im Sichelkölbchen destilliert. Unter diesen Umständen muß die n-Amylbernsteinsäure in ihr Anhydrid übergehen, während evtl. vorhandene einbasische Säuren erhalten bleiben. Man behandelt daher das Destillat mit kalter Sodalösung und kocht dann den Neutralteil mit Natronlauge, wobei er in Lösung geht. Jetzt scheidet sich nach dem Ansäuern die n-Amylbernsteinsäure aus. Da sie zunächst ölig bleibt, wird sie mit Äther isoliert. Nach dem Kristallisieren wird sie auf Ton abgepreßt. Smp. 77°.

n-Amylbernsteinsäure.

Nach der Vorschrift von Wrede u. Rothaas[11]) wird aus n-Amylmalonester und Chloressigester die Tricarbonsäure



hergestellt. Diese erhitzt man im Vakuum, dabei geht unter Abspaltung von Kohlensäure das Anhydrid der n-Amylbernsteinsäure über bei 130 bis 160°. Die Aufspaltung zur Säure geht dann auf demselben Weg vor sich wie sie schon im vorigen Versuch geschildert ist. Smp. 80°. Mischprobe!

11) Hoppe-Seyler, Physiolog. Chemie 226, 101 (1934).

Darstellung des verzweigten Dodecans.

1. n-Amyl-Äthylketon.

In eine Grignardlösung von 109 g (= 1 Mol Äthylbromid) und 26 g Magnesium in 150 ccm abs. Äther läßt man 50 g (= ½ Mol) n-Capronsäurenitril in 50 ccm abs. Äther so langsam einfließen, daß die Lösung leicht siedet. Man erhitzt noch 4 Stunden auf dem Wasserbad und zersetzt anschließend mit Wasser und Salzsäure. Ohne den Äther abzutrennen, treibt man das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf über und destilliert es schließlich durch eine Kolonne. Sdp. 162—167°. Das Keton wird über sein Semikarbazon (Smp. 112°) gereinigt und siedet dann konstant bei 166°.

Ausbeute: 19 g. (Ziemlich viel Nebenprodukt.)

2. n-Amyl-Butyl-Äthylcarbinol.

Durch eine Grignardreaktion des oben erhaltenen Ketons mit Butylmagnesiumbromid erhält man das Karbinol. Sdp. $_{10}$: 96°; Ausbeute: 12 g.

3. Wasserabspaltung.

Man erhitzt das Carbinol zusammen mit dem doppelten Gewicht an konz. Phosphorsäure auf 90—100° im Vakuum und destilliert den gebildeten ungesättigten Kohlenwasserstoff gleich durch die Kolonne aus dem Reaktionsgemisch heraus. Sdp. $_{10}$: 75—80°; Ausbeute: 12 g. Nach der Hydrierung erhält man das verzweigte Dodecan. Sdp. $_{10}$: 84°. (Physikalische Konstanten sind aus dem allgemeinen Teil zu ersehen.)

Einfluß der Versuchsbedingungen auf den Verlauf der Addition.

Versuch 1. Nach der weiter oben geschilderten Versuchsanordnung werden 1000 ccm 1-normale ätherische Lithiumbutyllösung mit 1,75 Mol = 94,5 g Butadien bei 25—30° in 80 Stunden umgesetzt. Dies entspricht einer Einleitungsgeschwindigkeit von zirka 0,2 g Butadien in 10 Minuten. Die Einstellung und Regelung dieser Geschwindigkeit erfolgt mit einer geeichten Bremskapillare nach der Vorschrift von Ziegler und Jakob [12]).

Das erhaltene Polymerisationsgemisch wird im Vakuum mit der Widmerkolonne in 3 Fraktionen zerlegt.

12) A. 511, 58 (1934).

1. 24°, 10 mm : 16 g
2. 75—90°, 10 mm : 30 g
3. >95°, 10 mm : 80 g

Fraktion 2 wird mit 5 g Bariumsulfat-Palladium in 100 ccm Essigester mit Wasserstoff gesättigt. Theoretisch sollten 8,1 Liter verbraucht werden. Tatsächlich kann man aber nur eine Absorption von 7,2 Liter beobachten. Hier bleibt die Hydrierung stehen. Man filtriert vom Katalysator ab und sättigt die Essigesterlösung im Autoklaven bei 100° und 80 atm. Wasserstoffdruck bei Gegenwart von Raneyschem Nickelkatalysator restlos ab. Eine Druckabnahme ist bei dieser geringen Menge nicht zu beobachten. Die Aufarbeitung und die Trennung der hydrierten Fraktion sind die gleigleichen, wie sie oben geschildert wurden.

1. —79°, 9 mm : 2,5 g
2. 79—81°, 9 mm : 18,0 g (verzw. Dodekan), 78 %
3. 81—87°, 9 mm : 4,0 g 17,4%
4. 87—88°, 9 mm : 1,0 g (n-Dodecan) 4,35%

Versuch 2.

Ansatz: 1000 ccm 1-n-Lithiumbutyllösung

1,75 Mol = 94,5 g Butadien
Einleitungsgeschwindigkeit: 2,5 g in 10 Min.
Einleitungsdauer: 6 Stund. 18′
Reaktionstemperatur: 25° bis 30°.

Ergebnis: 119 g Polymerisat, davon Fraktion 2 = 38 g.

Bei der Hydrierung dieser Fraktion 2 ergibt sich wieder derselbe Verlauf. Die letzten 10% des Wasserstoffbetrages sind nur durch Druckhydrierung hineinzubringen.

Fraktionierung:

1. —78°, 8 mm : 4 g
2. 78—80°, 8 mm : 21 g (73,5%)
3. 80—86°, 8 mm : 3,5 g (12,3%)
4. 86—88°, 8 mm : 4,0 g (14,2%)

Versuch 3.

Ansatz: 1000 ccm 1-n-ätherische Li-Bu-Lösung
1,75 Mol = 94,5 g Butadien
Einleitungszeit: 9′ 18″
Einleitungsgeschwindigkeit: 10 g/min.

Die Geschwindigkeit der Butadienzugabe wird bei diesem Versuch durch ein Strömungsmanometer geregelt.

Ergebnis:
Fraktion 1. (unges.): 21°, 9 mm:30 g
Fraktion 2. (hydriert):
1. —78°, 8 mm: 3,5 g
2. 78—80°, 8 mm: 21,0 g (66,5%)
3. 80—86°, 8 mm: 5,5 g (17,5%)
4. 86—88°, 8 mm: 5,0 g (15,9%)
Fraktion 3. (unges.) >95°, 9 mm:73 g

Versuch 4.
Ansatz: 1000 ccm 1-n-Lithiumbutyllösung
1,75 Mol = 94,5 g Butadien
Einleitungsgeschwindigkeit: 35 g/min. bei 25—30°
Einleitungszeit: 2′ 40″
Das Butadien wird in 100 ccm abs. Äther von —10° gelöst und dann zulaufen gelassen. Die Temperatur von 25—30° muß man durch zeitweiliges Kühlen mit guter Kältemischung konstant halten.
Ergebnis:
Fraktion 1. (unges.): 21°, 9 mm:43 g
Fraktion 2. (hydriert):
1. —78°, 8 mm: 5,0 g
2. 78—80°, 8 mm: 18,5 g (59,5%)
3. 80—86°, 8 mm: 4,0 g (12,9%)
4. 86—88°, 8 mm: 8,5 g (27,6%)
Fraktion 3. (unges.) >95°, 9 mm:46 g

Versuch 5.
Ansatz: 1000 ccm 1-n-Lithiumbutyllösung
1,75 Mol = 94,5 g Butadien
Einleitungsgeschwindigkeit: 78 g/min. bei 25—30°
Einleitungsdauer: 1′ 13″
Die Durchführung des Versuchs ist dieselbe wie bei vorstehendem. Nach dem Einlaufen des Butadiens tritt hier noch Reaktionswärme auf.
Ergebnis:
Fraktion 1. (unges.) 24°, 10 mm:33 g
Fraktion 2. (hydriert):
1. —78°, 8 mm: 3,5 g
2. 78—80°, 8 mm: 20,0 g (56,5%)
3. 80—86°, 8 mm: 5,0 g (14,0%)
4. 86—88°, 8 mm: 10,5 g (29,5%)
Fraktion 3 (unges.): >95°, 10 mm:57 g

Versuch 6.

Ansatz: 1000 ccm 1-n-Lithiumbutyllösung
1,75 Mol = 94,5 g Butadien (momentaner Umsatz bei 60°).

Die Lithiumbutyllösung befindet sich in einem Rührautoklaven, der auf 60° geheizt wird. Auf dem Autoklavendeckel ist ein zirka 80 cm langes, ziemlich weites Druckrohr senkrecht aufgeschraubt, dessen oberes Ende in einen Dorn ausläuft. Der Hohlraum des Dornes enthält in Paraffin eingeschmolzen eine Aufhängevorrichtung für eine große Ampulle mit Butadien. Durch Erwärmen von außen löst sich diese aus dem Paraffin und wird durch den Fall zertrümmert, so daß das Butadien augenblicklich mit der 60° warmen Lithiumbutyllösung reagiert. Die Temperatur steigt dabei auf 75°.

Ergebnis:

Fraktion 1. (unges.): 26°, 13 mm: 40 g
Fraktion 2. (hydriert):
1. —86°, 13 mm: 4,5 g
2. 86—88°, 13 mm: 17,0 g (40 %)
3. 88—93°, 13 mm: 6,5 g (15,5%)
4. 93—95°, 13 mm: 19.0 g (44,5%)

Fraktion 3. (hydriert): >95°, 13 mm: 50 g

Versuch 7.

Wird genau so ausgeführt, wie Versuch 2, nur wird als Lösungsmittel für Lithiumbutyl thiophenfreies Benzol verwendet.

Fraktion 2 wird sofort druckhydriert.

1. —79°, 9 mm: 2,0 g
2. 79—81°, 9 mm: 15,0 g (85,5%)
3. 81—86°, 9 mm: 2,5 g (14,5%)

Eine Fraktion des n-Dodecans wird nicht mehr erhalten.

Lebenslauf.

Ich bin am 30. März 1910 in Pirmasens als Sohn des Kaufmanns Hans Grimm und seiner Ehefrau Emma geb. Müller geboren. Nach meiner Ostern 1929 an der Oberrealschule in Pirmasens abgelegten Reifeprüfung studierte ich Chemie an den Universitäten München und Heidelberg. Daselbst bestand ich im Februar 1933 das erste und im Januar 1935 das zweite Verbandsexamen. Vorliegende Arbeit wurde unter Leitung von Herrn Professor Dr. Karl Ziegler im Februar 1935 begonnen und im Dezember 1936 abgeschlossen.